

05.11.2004

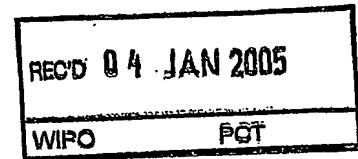
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月19日
Date of Application:

出願番号 特願2003-389836
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-389836]



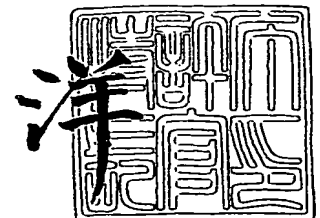
出願人 日立化成工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



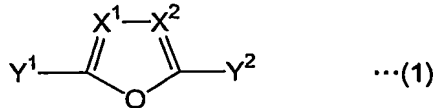
【書類名】 特許願
【整理番号】 H15-004660
【提出日】 平成15年11月19日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/004
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 総
 合研究所内
 【氏名】 沢辺 賢
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 総
 合研究所内
 【氏名】 頼 華子
【特許出願人】
 【識別番号】 000004455
 【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100088155
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 長谷川 芳樹
【選任した代理人】
 【識別番号】 100092657
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 寺崎 史朗
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014708
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

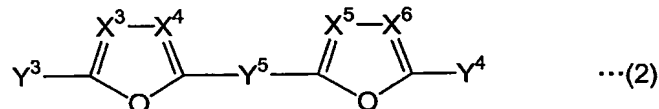
【請求項 1】

(A) バインダーポリマーと、(B) エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物と、(C) 光重合開始剤と、(D) 下記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物と、を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化 1】



【化 2】



[式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 及び X^6 は、それぞれ独立に、 CH 基、 CCH_3 基、 CC_2H_5 基又は窒素原子を示し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基を示し、 Y^5 は置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。]

【請求項 2】

(C) 成分が、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

(B) 成分が、ビスフェノール A 系 (メタ) アクリレート化合物を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

(A) 成分の酸価が $30 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ であり、その重量平均分子量が $2000 \sim 300000$ であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

(A) 成分及び (B) 成分の総量 100 質量部に対し、(A) 成分の含有量が $20 \sim 90$ 質量部、(B) 成分の含有量が $10 \sim 80$ 質量部、(C) 成分の含有量が $0.01 \sim 20$ 質量部、及び (D) 成分の含有量が $0.001 \sim 20$ 質量部であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

支持体と、その支持体上に形成された請求項 1～5 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層と、を備えることを特徴とする感光性エレメント。

【請求項 7】

回路形成用基板上に、請求項 6 記載の感光性エレメントにおける前記感光性樹脂組成物層を積層し、その感光性樹脂組成物層の所定部分に活性光線を照射して露光部を光硬化せしめ、次いで、その露光部以外の部分を除去することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項 8】

請求項 7 記載のレジストパターンの形成方法によりレジストパターンの形成された回路形成用基板を、エッチング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性樹脂組成物、感光性エレメント、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法。

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物、感光性エレメント、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、プリント配線板の製造分野では、感光性エレメントを銅基板上にラミネートし、レジストに対してパターン露光した後、その硬化部分を現像液で除去し、エッチング又はめっき処理を施してパターンを形成させ、さらに硬化部分を基板上から剥離除去してプリント配線板を得る方法が知られている。このような製造方法において、エッチング、めっき等に用いられるレジスト材料としては、支持体および感光性樹脂組成物層、あるいはさらに保護フィルムを積層した感光性エレメントが広く用いられている。

【0003】

ところで、近年のプリント配線板の高密度化に伴い、感光性エレメントの解像度、密着性に対する要求はますます高くなっている。また、一方では、作業性の向上という点から、高感度、低めっき浴汚染性の感光性樹脂組成物が望まれている。

【0004】

そこで、かかる要求を満たすべく、感光性樹脂組成物の特性改善を図る試みがなされている。具体的には、例えば、光重合開始剤の種類及び量が選定された感光性樹脂組成物（例えば、特許文献1～5参照）、光開始剤である2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール二量体と水素供与性化合物とが組み合わせて用いられた感光性樹脂組成物（例えば、特許文献6参照）、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール二量体とヘテロ環化合物を含有する感光性樹脂組成物（例えば、特許文献7参照）、あるいはオキサゾール化合物を添加した感光性樹脂組成物（例えば、特許文献8参照）等が提案されている。

【特許文献1】独国特許発明第2027467号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第11786号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第220号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第589号明細書

【特許文献5】特開平6-69631号公報

【特許文献6】米国特許第3479185号明細書

【特許文献7】米国特許第3647467号明細書

【特許文献8】特開昭62-180355号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、本発明者らは、上記特許文献1～8に記載のものを始めとする従来の感光性樹脂組成物について詳細に検討を行ったところ、このような従来の感光性樹脂組成物は、十分に高い光感度、十分に抑制されためっき浴汚染性、並びに、感光性エレメントに用いた場合の十分に高い解像度及び密着性、の要求の全てを満足する感光性樹脂組成物とはいえないことを見出した。

【0006】

すなわち、例えば特許文献1～5に記載されているような感光性樹脂組成物は、選定された光重合開始剤の作用により、光感度の向上は認められるものの、めっき浴汚染性が十分に抑制されないため、上述した要求を全て満足できるものではないことが判明した。

【0007】

また、特許文献6に開示されているような感光性樹脂組成物は、めっき浴汚染性を防止することは比較的可能となるが、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール二量体と水素供

与性化合物を組み合わせたことにより、感光性エレメントに用いた場合の解像度と密着性とのバランスが良好にはならないことを見出した。つまり、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール二量体を比較的多く含有させると、レジストの線幅が太くなり解像度が低下し、一方で、水素供与性化合物の含有割合が比較的多くなると、銅基板に対する密着性が低下するため、上述した要求の全てを満足できるものではないことが明らかになった。

【0008】

さらに、特許文献7に記載されているような感光性樹脂組成物は、十分な解像度及び密着性を感光性エレメントに付与できず、上述した要求の全てを満足できるものではないことを見出した。

【0009】

また、特許文献8に開示されているような感光性樹脂組成物は、感光性エレメントに用いた場合に、銅基板に対する密着性は比較的高いものの、光感度などが十分に高いものとはいえず、上述した要求の全てを満足できるものではないことが明らかになった。

【0010】

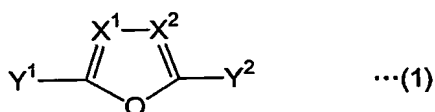
そこで、本発明は上記事情にかんがみてなされたものであり、十分に高い光感度及び十分に抑制されためっき浴汚染性を有し、しかも、感光性エレメントに用いた場合に、十分に高い解像度及び密着性を有する感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

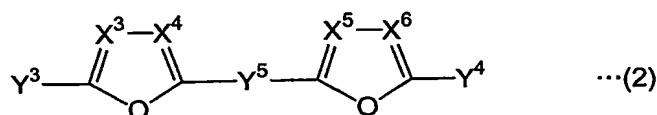
【0011】

上記課題を解決するために、本発明者の感光性樹脂組成物は、(A) バインダーポリマーと、(B) エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物と、(C) 光重合開始剤と、(D) 下記一般式(1)又は(2)で表される化合物と、を含有することを特徴とする。

【化1】



【化2】



【0012】

ここで、式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 及び X^6 （以下、「 $X^1 \sim X^6$ 」という。）は、それぞれ独立に、CH基、 CCH_3 基、 CC_2H_5 基又は窒素原子を示し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 （以下、「 $Y^1 \sim Y^4$ 」という。）は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基を示し、 Y^5 は置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。

【0013】

また、本発明の感光性樹脂組成物は、(C)成分が2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体を含有すると好ましい。かかる(C)成分を含有することにより、本発明の感光性樹脂組成物は、一層高い密着性及び光感度を有する感光性エレメントを提供することができる。

【0014】

さらに、本発明の感光性樹脂組成物は、(B)成分がビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物を含有すると好ましい。これにより、該感光性樹脂組成物を感光性エレメントに用いた場合に基板との密着性等をより向上させることができる。

【0015】

本発明の感光性樹脂組成物に含有される(A)成分は、効率的に現像する観点、及び光硬化した感光性樹脂組成物の耐現像液性を一層高める観点から、その酸価が30~200

mg KOH/g であり、その重量平均分子量が 20000~300000 であると好ましい。

【0016】

本発明の感光性樹脂組成物は、(A) 成分及び (B) 成分の総量 100 質量部に対し、(A) 成分の含有量が 20~90 質量部、(B) 成分の含有量が 10~80 質量部、(C) 成分の含有量が 0.01~20 質量部、及び (D) 成分の含有量が 0.001~20 質量部であると好ましい。各成分の含有量をこのように調整することにより、本発明の感光性樹脂組成物は、光感度（光硬化性）、塗膜性、並びに感光性エレメントに用いた場合の密着性及び解像度のいずれの特性をも、より良好なものとすることができる。

【0017】

本発明の感光性エレメントは、支持体と、その支持体上に形成された上述の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層とを備えることを特徴とする。かかる感光性エレメントは、十分に優れた光感度、めっき浴汚染性、解像度及び密着性を有するものである。

【0018】

本発明のレジストパターンの形成方法は、回路形成用基板上に、上記感光性エレメントにおける感光性樹脂組成物層を積層し、その感光性樹脂組成物層の所定部分に活性光線を照射して露光部を光硬化せしめ、次いで、その露光部以外の部分を除去することを特徴とする。

【0019】

本発明のプリント配線板の製造方法は、上述したレジストパターンの形成方法によりレジストパターンの形成された回路形成用基板を、エッチング又はめっきすることを特徴とする。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、十分に高い光感度及び十分に抑制されためっき浴汚染性を有し、しかも、感光性エレメントに用いた場合に、十分に高い解像度及び密着性を有する感光性樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本明細書において、(メタ) アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応するメタクリル酸を意味し、(メタ) アクリレートとはアクリレート及びそれに対応するメタクリレートを意味し、(メタ) アクリロイル基とはアクリロイル基及びそれに対応するメタクリロイル基を意味するものとする。

【0022】

本実施形態の感光性樹脂組成物は、(A) バインダーポリマー（以下、「A 成分」という。）と、(B) エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物（以下、「B 成分」という。）と、(C) 光重合開始剤（以下、「C 成分」という。）と、(D) 上記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物（以下、「D 成分」という。）とを含有するものである。

【0023】

(A 成分)

A 成分であるバインダーポリマーとしては、従来の感光性樹脂組成物に用いられているものであれば特に限定はされず、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。これらのなかで、アルカリ現像性の見地からは、アクリル系樹脂が好ましい。これらは 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0024】

このようなバインダーポリマーは、例えば、重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。重合性単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-メトキシスチレ

ン、p-エトキシスチレン、p-クロロスチレン若しくはp-ブロモスチレン等の重合可能なスチレン誘導体、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルーn-ブチルエーテル等のビニルアルコールのエステル類、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、 α -プロモ(メタ)アクリル酸、 α -クロル(メタ)アクリル酸、 β -フリル(メタ)アクリル酸、 β -スチリル(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、フマル酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、及び、プロピオール酸などが挙げられる。

【0025】

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、より具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル及び(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル並びにこれらの構造異性体等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0026】

A成分であるバインダーポリマーは、アルカリ現像性をより良好なものとする観点から、カルボキシル基を有することが好ましい。カルボキシル基を有するバインダーポリマーは、例えば、カルボキシル基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。カルボキシル基を有する重合性単量体としては、メタクリル酸が好ましい。なお、現像工程として溶剤現像を行う場合は、カルボキシル基を有する重合性単量体を少量にすると好ましい。

【0027】

また、A成分のバインダーポリマーは、光硬化後の可撓性をより向上させる観点から、重合性単量体としてのスチレン又はスチレン誘導体を含んで構成されると好ましい。スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として用いる場合、密着性及び剥離特性を共に良好にするには、スチレン又はスチレン誘導体の含有量が、0.1~30質量%であると好ましく、1~28質量%であるとより好ましく、1.5~27質量%であると特に好ましい。この含有量が0.1質量%未満では、密着性が劣る傾向にあり、30質量%を超えると、剥離片が大きくなり、剥離時間が長くなる傾向にある。

【0028】

また、任意に、上記のバインダーポリマーは感光性基を有してもよい。

【0029】

A成分のバインダーポリマーの酸価は、30~200mg KOH/gであると好ましく、45~150mg KOH/gであるとより好ましい。この酸価が30mg KOH/g未満では現像時間が長くなる傾向にあり、他方、200mg KOH/gを超えると光硬化したレジストの耐現像液性が低下する傾向にある。

【0030】

A成分のバインダーポリマーの重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定し、標準ポリスチレンを用いた検量線により換算した値)は、20000~300000であると好ましく、25000~150000であるとより好ましい。この重量平均分子量が、20000未満では耐現像液性が低下する傾向にあり、300000を超えると現像時間が長くなる傾向にある。

【0031】

A成分としてのバインダーポリマーは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。2種以上を組み合わせて用いる場合のバインダーポリマーとしては、例

えば、異なる共重合成成分からなる2種以上のバインダーポリマー、異なる重量平均分子量の2種以上のバインダーポリマー及び異なる分散度の2種以上のバインダーポリマーなどが挙げられる。また、特開平11-327137号公報に記載されているマルチモード分子量分布を有するポリマーを用いることもできる。

【0032】

A成分の感光性樹脂組成物中の配合量(含有量)は、A成分及びB成分の総量100質量部に対して、20~90質量部とすると好ましく、30~85質量部とするとより好ましく、40~80質量部とすると特に好ましい。この配合量が20質量部未満では、光硬化物が脆くなりやすく、感光性エレメントとして用いた場合に塗膜性に劣る傾向にあり、90質量部を超えると、光感度が不十分となる傾向にある。

【0033】

(B成分)

B成分としては、分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物(以下、「光重合性化合物」という。)であれば、特に限定されることなく用いられる。かかる光重合性化合物としては、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリブトキシ)フェニル)プロパン及び2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン等のビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物等のウレタンモノマー、ノニルフェノキシポリエチレンオキシ(メタ)アクリレート、 γ -クロロ β -ヒドロキシプロピル β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル α -フタレート及び β -ヒドロキシアルキル β' -(メタ)アクリロイルオキシアルキル α -フタレート等のフタル酸系化合物、並びに(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。これらのなかでも、基板との密着性等の観点から、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物又はウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物をB成分として含有すると好ましく、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物を含有するとより好ましい。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0034】

上記多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、より具体的には、エチレン基の数が2~14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレン基の数が2~14でありプロピレン基の数が2~14であるポリエチレン・ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。なお、「EO」はエチレンオキシドを示し、EO変性された化合物はエチレンオキシド基のブロック構造を有する。また、「PO」はプロピレンオキシドを示し、PO変性された化合物はプロピレンオキシド基のブロック構造を有する。

【0035】

上記2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンとしては、より具体的には、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシトリエトキシ)フェニル)

プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシテトラエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシヘキサエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシヘプタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシオクタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシノナエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシウンデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシドデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシトリデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシテトラデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシペンタデカエトキシ)フェニル)プロパン、及び2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシヘキサデカエトキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。これらのなかで、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-500(新中村化学工業(株)製、商品名)として商業的に入手可能であり、また、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシペンタデカエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-1300(新中村化学工業(株)製、商品名)として商業的に入手可能である。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0036】

上記2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパンとしては、より具体的には、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシオクタプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシテトラエトキシテトラプロポキシ)フェニル)プロパン、及び2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシヘキサエトキシヘキサプロポキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0037】

上記ウレタンモノマーとしては、より具体的には、 β 位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーと、イソホロンジイソシアネート、2, 6-トールエンジイソシアネート、2, 4-トールエンジイソシアネート若しくは1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物との付加反応物、トリス(メタ)アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート)ヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、及びEO, PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのなかで、EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、新中村化学工業(株)製、商品名UA-11等の市販品を用いることができる。また、EO, PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、新中村化学工業(株)製、商品名UA-13等の市販品を用いることができる。

【0038】

上記ノニルフェノキシポリエチレンオキシ(メタ)アクリレートとしては、より具体的には、ノニルフェノキシテトラエチレンオキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシペンタエチレンオキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシヘキサエチレンオキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシヘプタエチレンオキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシオクタエチレンオキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシノナエチレンオキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシデカエチレンオキシ(メタ)アクリレート、及びノニルフェノキシウンデカエチレンオキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0039】

B成分の配合量(含有量)は、A成分及びB成分の総量100質量部に対して、10~80質量部とすると好ましく、15~70質量部とするとより好ましく、20~60質量部とすると特に好ましい。この配合量が10質量部未満では、光感度が不十分となる傾向にあり、80質量部を超えると、光硬化物が脆くなる傾向にある。

【0040】

(C成分)

C成分である光重合開始剤は、光（紫外線、電子線等の活性光線をいう。）の照射によりラジカル等の活性種を生じA成分とB成分とが重合可能なものであれば、特に限定されることなく用いることができる。

【0041】

C成分としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）等のN, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタノン-1、及び2-メチル-1-（4-（メチルチオ）フェニル）-2-モルホリノ-プロパノン-1等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン等のキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、及びアルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-（o-クロロフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（o-クロロフェニル）-4, 5-ジ（メトキシフェニル）イミダゾール二量体、2-（o-フルオロフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（o-メトキシフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、及び2-（p-メトキシフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、及び1, 7-ビス（9, 9'-アクリジニル）ヘプタン等のアクリジン誘導体、N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物、並びにO-アシル- α -オキソオキシム類等のオキシム系化合物などが挙げられる。また、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体の6つのアリール基の置換基は同一で対称な化合物を与えてもよく、あるいは相違して非対称な化合物を与えてもよい。これらのなかでも、密着性及び光感度の観点からは、C成分として、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、N, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、若しくはクマリン系化合物等であると好ましい。これらの光重合開始剤は、1種を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0042】

C成分の配合量（含有量）は、（A）成分及び（B）成分の総量100質量部に対して、0.01～20質量部とすると好ましく、0.02～15質量部とするとより好ましく、0.03～10質量部とすると特に好ましい。この配合量が、0.01質量部未満では、十分な光感度が得られない傾向にあり、20質量部を越えると、露光の際に感光性樹脂組成物の表面での光吸収が増加して、内部の光硬化が不十分となる傾向にある。

【0043】

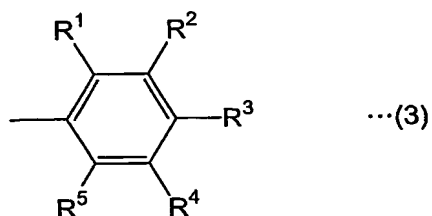
(D成分)

本実施形態に係るD成分は、上記一般式（1）又は（2）で表される化合物である。このようなD成分をA成分、B成分及びC成分と共に用いることによって、本実施形態の感光性樹脂組成物は、めっき浴汚染性が十分に低くなり、感光性樹脂組成物の解像度及び密着性が低下することなく光感度が向上する。

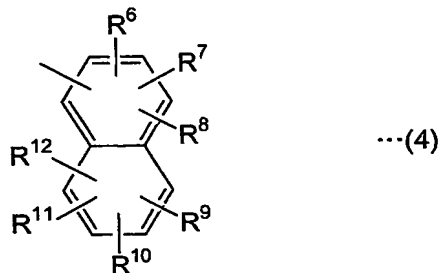
【0044】

そのような観点から、式（1）又は（2）中、 $Y^1 \sim Y^4$ で示されるアリール基は、それぞれ独立に、下記一般式（3）又は（4）で表される基であり、 Y^5 で示されるアリーレン基は、下記一般式（5）又は（6）で表される基であると好ましい。

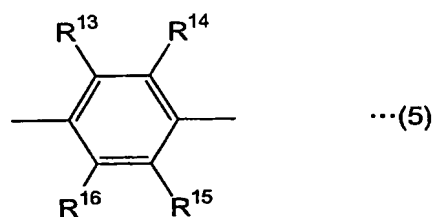
【化3】



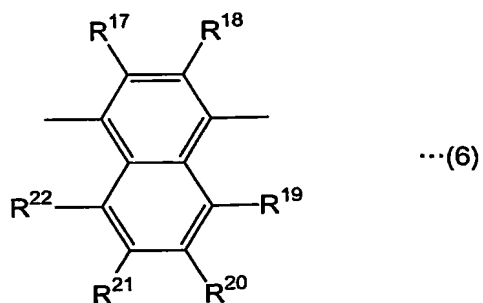
【化4】



【化5】



【化6】



【0045】

ここで、各式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} (以下、「 $R^1 \sim R^{22}$ 」という。) は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～4のハロアルキル基、又は下記一般式(7)～(14)で表されるいずれかの基を示す。

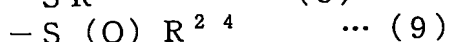
【0046】



式(7)中、 R^{23} は水素原子、未置換の炭素数1～12のアルキル基、置換された炭素

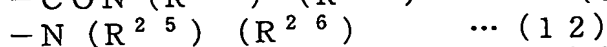
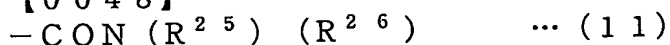
数2～6のアルキル基(ただし、置換基は、水酸基、メルカプト基、シアノ基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数3～6のアルケニルオキシ基、2-シアノエトキシ基、炭素数4～7の2-(アルコキシカルボニル)エトキシ基、炭素数2～5のアルキルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基、カルボキシル基若しくは炭素数2～5のアルコキシカルボニル基のうちの1つ以上からなる。)、主鎖炭素原子間に1つ以上の酸素原子を有する炭素数2～6のアルキルエーテル基、炭素数2～8のアルカノイル基、 $-(CH_2CH_2O)_nH$ (ただし、 n は1～20の整数を示す。)、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～6のアルケノイル基、シクロヘキシル基、フェニル基(ただし、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基若しくは炭素数1～4のアルコキシル基で置換されていてもよい)、炭素数7～9のフェニルアルキル基、又は $-Si(R^{28})_r(R^{29})_3-r$ (ただし、 R^{28} は炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^{29} はフェニル基を示し、 r は1～3の整数を示す。)を示す。

【0047】



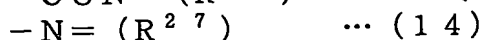
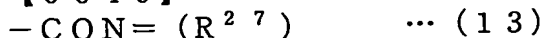
式(8)、(9)及び(10)中、 R^{24} は水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のアルケニル基、シクロヘキシル基、置換された炭素数2～6のアルキル基(ただし、置換基は、水酸基、メルカプト基、シアノ基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数3～6のアルケニルオキシ基、2-シアノエトキシ基、炭素数4～7の2-(アルコキシカルボニル)エトキシ基、炭素数2～5のアルキルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基、カルボキシル基若しくは炭素数2～5のアルコキシカルボニル基のうちの1つ以上からなる。)、主鎖炭素原子間に1つ以上の酸素原子を有する炭素数2～12のアルキルエーテル基、主鎖炭素原子間に1つ以上の硫黄原子を有する炭素数2～12のアルキルスルフィド基、フェニル基(ただし、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基若しくは炭素数1～4のアルコキシル基で置換されていてもよい。)、又は炭素数7～9のフェニルアルキル基を示す。

【0048】



式(11)及び(12)中、 R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～4のヒドロキシアルキル基、炭素数2～10のアルコキシアルキル基、炭素数3～5のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数7～9のフェニルアルキル基、フェニル基(ただし、炭素数1～12のアルキル基若しくは炭素数1～4のアルコキシル基のうちの1つ以上で置換されていてもよい。)、炭素数2～3のアルカノイル基、炭素数3～6のアルケノイル基、又はベンゾイル基を示す。

【0049】



式(13)及び(14)中、 R^{27} は、炭素数2～6のアルキリデン基(ヒドロカルビリデン基)(ただし、主鎖炭素原子間に1つ以上の酸素原子若しくは $-NR^{23}-$ を有していてもよく、水酸基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルカノイルオキシ基若しくはベンゾイルオキシ基のうちの1つ以上で置換されていてもよい。)を示す。

【0050】

また、上記 $R^1 \sim R^{22}$ で示される炭素数1～20のアルキル基のうち、炭素数が2～20のアルキル基は、主鎖炭素原子間に1つ以上の酸素原子を有していてもよく、1つ以上の水酸基で置換されていてもよい。

【0051】

さらに、 $R^1 \sim R^{22}$ で示されるフェニル基、ベンゾイル基、及びフェノキシカルボニル基は、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、及び上記一般式(7)

～(14)で表される基のうちの1つ以上の置換基を有していてもよい。

【0052】

また、 $R^1 \sim R^{22}$ で示される炭素数2～12のアルコキシカルボニル基のうち、アルコキシ基の炭素数が2～11であるアルコキシ基は、主鎖炭素原子間に1つ以上の酸素原子を有してもよく、1つ以上の水酸基で置換されていてもよい。

【0053】

一般式(7)中の R^{23} 、一般式(8)～(10)中の R^{24} 、一般式(11)、(12)中の R^{25} 及び R^{26} がベンゼン環を有する場合、そのベンゼン環が有する炭素原子及び/又はベンゼン環に結合した炭素原子は、5員環若しくは6員環の一部を構成してもよい。

【0054】

一般式(1)又は(2)で表される化合物は、 $R^1 \sim R^{22}$ が、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基若しくはベンジル基であると好ましく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 (以下、「 $R^1 \sim R^5$ 」という。)の全てが水素原子であるか、 $R^1 \sim R^5$ のうち1つ若しくは2つが炭素数1～4のアルキル基、フェニル基若しくはベンジル基でありそれ以外が水素原子であるか、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} (以下、「 $R^6 \sim R^{12}$ 」という。)の全てが水素原子であるか、並びに、 $R^6 \sim R^{12}$ のうち1つ若しくは2つが炭素数1～4のアルキル基、フェニル基若しくはベンジル基でありそれ以外が水素原子であるか、のいずれかであるとより好ましい。また、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} の全てが水素原子であるか、並びに、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} の全てが水素原子であるか、のいずれかであるとより好ましい。このような化合物をD成分として用いることにより、本実施形態の感光性樹脂組成物は、めっき浴汚染性の抑制効果を一層奏することができ、しかも、解像度及び密着性の低下が更に抑制され、より向上した光感度を有するようになる。

【0055】

一般式(1)又は(2)で表される化合物の好ましい例としては、より具体的には、2, 5-ジフェニルフラン、2, 5-ジフェニル-3, 4-ジメチルフラン、2, 5-ジフェニル-3-エチルフラン、2, 5-ジ(p-メチルフェニル)フラン、2, 5-ジ(2, 4-ジメチルフェニル)フラン、2, 5-ジ(p-ブチルフェニル)フラン、2, 5-ジ(p-ベンジルフェニル)フラン、2-フェニル-5-(p-ビフェニリル)フラン、2, 5-ジ(p-ビフェニリル)フラン、2-フェニル-5-(α -ナフチル)フラン、2, 5-ジフェニルオキサゾール、2, 5-ジフェニル-3-メチルオキサゾール、2, 5-ジ(p-イソプロピルフェニル)オキサゾール、1, 4-ビス(2-(5-フェニルオキサゾリル))ベンゼン、1, 4-ビス(2-(4-メチル-5-フェニルオキサゾリル))ベンゼン、2-フェニル-5-(p-ビフェニリル)オキサゾール、2-フェニル-5-(α -ナフチル)オキサゾール、2, 5-ジ(α -ナフチル)オキサゾール、1, 4-ビス(2-(5-フェニルオキサゾリル))ナフタレン、2, 5-ジ(α -ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-フェニル-5-(α -ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ジ(p-t-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ジ(4-メチル-1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-フェニル-5-(p-ビフェニリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、又は1, 4-ビス(2-(5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾリル))ベンゼン等が挙げられる。

【0056】

一般式(1)又は(2)で表される化合物は、1種を単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0057】

D成分の配合量(含有量)は、A成分及びB成分の総量100質量部に対して、0.001～20質量部とすると好ましく、0.005～10質量部とするとより好ましく、0

。0.1～5質量部とすると特に好ましい。この配合量が、0.001質量部未満では、十分な光感度を得られない傾向にあり、20質量部を越えると、良好な密着性や解像度を得られない傾向にある。

【0058】

本実施形態の感光性樹脂組成物は、上記A～D成分を必須成分として含有するものであるが、必要に応じて、分子内に少なくとも1つのカチオン重合可能な環状エーテル基を有する光重合性化合物（オキセタン化合物等）、カチオン重合開始剤、マラカイトグリーン等の染料、トリプロモメチルフェニルスルホン、ロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤、熱発色防止剤、p-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、顔料、充填材、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤等の添加剤をさらに含有してもよい。これらの添加剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの添加剤の含有量は、A成分及びB成分の総量100質量部に対して各々0.01～20質量部程度であると好ましい。

【0059】

上記配合を有する本実施形態の感光性樹脂組成物を液状レジストとして支持体上に塗布し、感光性樹脂組成物層を形成せしめることで、本発明の感光性エレメントを得ることができる。

【0060】

支持体としては、例えば、銅、銅系合金、鉄、鉄系合金等の金属プレートや、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の重合体フィルムを用いることができる。支持体の厚みは、1～100 μ mとすると好ましい。

【0061】

本実施形態の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布する際には、必要に応じて、該感光性樹脂組成物を所定の溶剤に溶解して固形分30～60重量%の溶液としたものを塗布液として用いることができる。かかる溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド若しくはプロピレングリコールモノメチルエーテル等の有機溶剤、又はこれらの混合溶剤が挙げられる。

【0062】

塗布の方法としては、例えば、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアナイフコート、ダイコート若しくはバーコート等の方法が挙げられる。また、溶剤の除去は例えば加熱により行うことができ、その場合の加熱温度は約70～150℃であると好ましく、加熱時間は約5～30分間であると好ましい。

【0063】

このようにして形成された感光性樹脂組成物層中の残存有機溶剂量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する観点から、2質量%以下であると好ましい。

【0064】

また、感光性樹脂組成物層の厚みは、用途により異なるが、溶剤を除去した後の厚みが1～100 μ m程度であると好ましい。

【0065】

本実施形態の感光性エレメントにおいては、必要に応じて、感光性樹脂組成物層の支持体側と反対側の面を保護フィルムで被覆していてもよい。保護フィルムとしては、ポリエチレン若しくはポリプロピレン等の重合体フィルムなどが挙げられる。保護フィルムとしては低フィッシュアイのフィルムであると好ましく、また、保護フィルムと感光性樹脂組成物層との間の接着力は、感光性樹脂組成物層と支持体との間の接着力よりも小さいと好ましい。

【0066】

本実施形態の感光性エレメントは、支持体と感光性樹脂組成物層との間、及び／又は、感光性樹脂組成物層と保護フィルムとの間に、クッション層、接着層、光吸収層、ガスバ

リア層等の中間層又は保護層をさらに備えていてもよい。

【0067】

本実施形態の感光性エレメントは、例えば、そのままの平板状の形態で、又は感光性樹脂組成物層の一方の面に（保護されず露出している面に）、保護フィルムを積層して、円筒状などの巻芯に巻きとり、ロール状の形態で貯蔵することができる。巻芯としては、従来用いられているものであれば特に限定されず、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体）等のプラスチックなどが挙げられる。貯蔵時には、支持体が最も外側になるように巻き取られることが好ましい。また、ロール状に巻き取られた感光性エレメント（感光性エレメントロール）の端面には、端面保護の観点から端面セパレータを設置することが好ましく、加えて耐エッジフュージョンの観点から防湿端面セパレータを設置することが好ましい。また、感光性エレメントを梱包する際には、透湿性の小さいブラックシートに包んで包装することが好ましい。

【0068】

次に、本実施形態のレジストパターンの形成方法について説明する。

【0069】

本実施形態のレジストパターンの形成方法は、回路形成用基板上に、上記本実施形態の感光性エレメントを、感光性樹脂組成物層が密着するようにして積層し、活性光線を画像状に照射して露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去するものである。なお、「回路形成用基板」とは、絶縁層と、該絶縁層上に形成された導体層とを備える基板をいう。

【0070】

回路形成用基板上への感光性樹脂組成物層の積層方法としては、感光性エレメントが保護フィルムを備える場合には保護フィルムを除去した後、感光性樹脂組成物層を70～130℃程度に加熱しながら回路形成用基板に0.1～1MPa程度（1～10kgf/cm²程度）の圧力で圧着する方法等が挙げられる。かかる積層工程は減圧下で行ってもよい。感光性樹脂組成物層が積層される基板の表面は、通常金属面であるが、特に制限されない。

【0071】

このようにして基板上に積層された感光性樹脂組成物層に対して、ネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線を画像状に照射して露光部を形成させる。この際、感光性樹脂組成物層上に存在する支持体が活性光線に対して透明である場合には、支持体を通して活性光線を照射することができ、支持体が活性光線に対して遮光性を示す場合には、支持体を除去した後に感光性樹脂組成物層に活性光線を照射する。

【0072】

活性光線の光源としては、従来公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線、可視光などを有効に放射するものが用いられる。また、レーザー直接描画露光法等も用いることができる。

【0073】

露光部の形成後、露光部以外の感光性樹脂組成物層（未露光部）を現像により除去することで、レジストパターンが形成される。かかる未露光部の除去方法としては、感光性樹脂組成物層上に支持体が存在する場合にはオートピーラー等で支持体を除去し、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の現像液によるウェット現像、あるいはドライ現像等で未露光部を除去して現像する方法等が挙げられる。ウェット現像に用いるアルカリ性水溶液としては、例えば、0.1～5重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%炭酸カリウムの希薄溶液若しくは0.1～5重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液等が挙げられる。アルカリ性水溶液のpHは9～11の範囲とすると好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物層の現像性に合わせて調整される。また、アルカリ性水溶液中には、界面活性剤、消泡剤、有機溶剤等を混入させてもよい。上記現像の方式としては、例えば、ディップ方式、スプレー方式、ブラッシング若しくはスラッピング等が挙げられる。

【0074】

なお、現像後の処理として、必要に応じて60～250℃程度の加熱又は0.2～10 J/cm²程度の露光を行うことによりレジストパターンをさらに硬化して用いてもよい。

【0075】

次に、本実施形態のプリント配線板の製造方法について説明する。

【0076】

本実施形態のプリント配線板の製造方法は、上記本実施形態のレジストパターンの形成方法によりレジストパターンが形成された回路形成用基板を、エッチング又はめっきするものである。

【0077】

回路形成用基板のエッチング及びめっきは、形成されたレジストパターンをマスクとして、回路形成用基板の導体層等に対して行われる。エッチング液としては、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液若しくはアルカリエッチング溶液等が挙げられ、これらのなかでは、エッチファクタが良好である点から、塩化第二鉄溶液を用いると好ましい。また、めっきを行う場合のめっきの種類としては、硫酸銅めっき若しくはピロリン酸銅等の銅めっき、ハイスローはんだめっき等のはんだめっき、ワット浴（硫酸ニッケル-塩化ニッケル）めっき若しくはスルファミン酸ニッケルめっき等のニッケルめっき、又は、ハード金めっき若しくはソフト金めっき等の金めっきなどが挙げられる。

【0078】

エッチング又はめっき終了後、レジストパターンは、例えば、現像に用いたアルカリ性水溶液よりさらに強アルカリ性の水溶液で剥離することができる。かかる強アルカリ性水溶液としては、例えば、1～10重量%水酸化ナトリウム水溶液若しくは1～10重量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。剥離方式としては、浸漬方式若しくはスプレー方式等が挙げられる。

【0079】

このようにしてプリント配線板が得られるが、本実施形態のプリント配線板の製造方法においては、解像度、光感度及び密着性が十分に高く、めっき浴汚染性が十分に低い本実施形態の感光性エレメントを用いることによって、十分に高密度であるプリント配線板を製造することが可能となる。なお、本実施形態に係るプリント配線板は、多層プリント配線板であってもよく、小径スルーホールを有していてもよい。以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0080】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0081】

[バインダーポリマーA1の合成]

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコに、メチルセロソルブとトルエンとの混合溶液（メチルセロソルブ/トルエン＝3：2（質量比））、以下、「溶液A」という。）700gを加え、窒素ガスを吹き込みながら、攪拌して、85℃まで加熱した。一方、メタクリル酸110g、メチルメタクリレート225g、エチルアクリレート135g、スチレン30g及びアゾビスイソブチロニトリル3gを混合した溶液（以下、「溶液B」という。）を用意し、85℃に加熱された溶液Aに溶液Bを4時間かけて滴下した後、85℃で攪拌しながら2時間保温した。さらに、溶液A60gにアゾビスイソブチロニトリル0.3gを溶解した溶液を、10分かけてフラスコ内に滴下した。滴下後の溶液を攪拌しながら85℃で5時間保温した後、冷却してバインダーポリマーA1を得た。バインダーポリマーA1の不揮発分は41.8質量%であり、重量平均分子量は84000であった。なお、重量平均分子量の値は、ゲルパーミエーション

クロマトグラフィー法によって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算することにより導出した。

【0082】

(実施例1～5、比較例1、2)

まず、表1に示す組成となるように(A)成分、(B)成分及びその他の成分を混合して溶液を得た。なお、表1中のバインダーポリマーA1の重量は不揮発分の重量である。

【0083】

【表1】

| | | 配合量 (質量部) |
|-------|-----------------------|--------------|
| (A)成分 | バインダーポリマーA1 | 60 |
| (B)成分 | BPE-500* ¹ | 28 |
| | NP-8EA* ² | 6.0 |
| | MECHPP* ³ | 6.0 |
| 添加剤 | ロイコクリスタルバイオレット | 1.0 |
| | マラカイトグリーン | 0.03 |
| 溶剤 | アセトン | 10 |
| | トルエン | 7.0 |
| | N,N-ジメチルホルムアミド | 3.0 |

【0084】

なお、表1において、*1は2, 2-ビス(4-(メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン(新中村化学工業株式会社、商品名)であり、*2はノニルフェノキシオクタエチレンオキシアクリレート(共栄社化学株式会社、商品名)であり、*3はγ-クロロ-β-ヒドロキシプロピル-β'-メタクリロイルオキシエチル-ο-フタレート(大阪有機化学工業株式会社製、商品名)である。

【0085】

このようにして得られた溶液に、(C)成分及び(D)成分としての下記化合物を表2に示す配合量(単位:質量部)で加え、実施例1～5及び比較例1、2の各感光性樹脂組成物を溶液として得た。

【0086】

【表2】

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例1 | 比較例2 |
|-------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|
| (C)成分 | Cl-HABI | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 1.5 | 1.0 | 3.0 | 2.0 |
| | EAB | 0.2 | 0.1 | 0.1 | --- | 0.1 | 0.1 | 0.2 |
| | BP | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 5.0 |
| (D)成分 | DPF | 1.0 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| | DPO | --- | 2.0 | --- | --- | 0.5 | --- | --- |
| | Butyl-PBD | --- | --- | 1.5 | --- | --- | --- | --- |
| | POPOP | --- | --- | --- | 0.2 | 0.1 | --- | --- |

【0087】

なお、表2において、「Cl-HABI」は2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体を示し、「EAB」はジエチルアミノベンゾフェノン(保土谷化学工業株式会社製、商品名)を示し、「BP」はベンゾフェノンを示し、「DPF」は2, 5-ジフェニルフランを示し、「DPO」は2, 5-ジフェニルオキサゾール(株式会社同仁化学研究所製、商品名)を示し、「Butyl-PBD」は2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(株式会社同仁化学研究所製、商品名)を示し、「POPOP」は1, 4-ビ

ス(2-(5-フェニルオキサゾリル))ベンゼン(株式会社同仁化学研究所製、商品名)を示す。

【0088】

[感光性エレメントの作製]

実施例1～5及び比較例1、2の各感光性樹脂組成物を用い、以下の手順に従って感光性エレメントを作製した。まず、幅380mm、厚さ20 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、PETという)上に、実施例1～5及び比較例1、2の各感光性樹脂組成物の溶液を塗布し、100℃に設定した熱風対流式乾燥機内に保持して感光性樹脂組成物層を形成させた。その際、加熱後の感光性樹脂組成物層の膜厚が40 μ mとなるようにした。そして、形成された感光性樹脂組成物層上に、厚さ35 μ mのポリエチレンフィルムを載せてロールで加圧することにより、感光性樹脂組成物層が保護フィルムで被覆された実施例1～5及び比較例1、2の各感光性エレメントを得た。

【0089】

[特性評価用サンプルの作製]

銅箔(厚さ35 μ m)を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張積層板(日立化成工業(株)製、MCL-E-67、商品名)の銅表面を、スコッチブライトバフロール(住友スリーエム(株)製、商品名)で研磨し、水洗後、空気流で乾燥した。得られた銅張積層板を60℃に加温し、その銅面上に、実施例1～5及び比較例1、2の各感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を100℃に加熱しながら積層し、実施例1～5及び比較例1、2の各特性評価用サンプルを得た。

【0090】

このようにして得られた実施例1～5及び比較例1、2の各特性評価用サンプルを用いて、光感度、密着性及び解像度の評価を行った。また、実施例1～5及び比較例1、2の各感光性エレメントを用いて、めっき浴汚染性の評価を行った。

【0091】

[光感度の評価]

まず、特性評価用サンプル上に、ネガとしてストーファー21段ステップタブレットを配置し、高圧水銀灯ランプを有する露光機((株)オーク製作所製、HMW-590、商品名)を用いて露光量60mJ/cm²で露光した。

【0092】

露光後、室温で15分間放置し、次にPETを除去し、1質量%の炭酸ナトリウム水溶液(30℃)をスプレーすることによって現像した。銅張積層板上に形成された光硬化膜のステップタブレットの段数を測定することにより、感光性樹脂組成物の光感度を評価した。得られた結果を表3に示す。表3中、光感度は、ステップタブレットの段数で示され、このステップタブレットの段数が高いほど、光感度が高いことを示す。

【0093】

【表3】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例1 | 比較例2 |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 光感度 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 8 | 9 |
| 密着性(μ m) | 35 | 30 | 30 | 35 | 30 | 40 | 45 |
| 解像度(μ m) | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 45 | 45 |
| めっき浴汚染性 [合金比率] | 0.97 | 0.98 | 0.97 | 0.99 | 0.98 | 0.97 | 0.70 |

【0094】

[密着性の評価]

まず、特性評価用サンプル上に、ライン/スペースが10/400～50/400(単位: μ m)の配線パターンを有するフォトリソを配置し、高圧水銀灯ランプを有する露光機((株)オーク製作所製、HMW-590)を用いて21段ステップタブレットで8段の値を示す露光量で露光した。

【0095】

露光後、室温で15分間放置し、次にPETを除去し、1質量%の炭酸ナトリウム水溶液(30℃)をスプレーすることによって現像した。現像後に剥離せずに残った最小ライン幅(μm)を測定して密着性を評価した。得られた結果を表3に示す。表3中、密着性は最小ライン幅で示され、この最小ライン幅が小さいほど密着性が優れていることを示す。

【0096】

[解像度の評価]

まず、特性評価用サンプル上に、ライン/スペースが10/10~50/50(単位: μm)の配線パターンを有するフォトツールを配置し、高圧水銀灯ランプを有する露光機(株)オーク製作所製、HMW-590)を用いて21段ステップタブレットで8段の値を示す露光量で露光した。

【0097】

露光後、室温で15分間放置し、次にPETを除去し、1質量%の炭酸ナトリウム水溶液(30℃)をスプレーすることによって現像した。現像後に剥離せずに残った最小ライン幅(μm)を測定して解像度を評価した。得られた結果を表3に示す。表3中、解像度は最小ライン幅で示され、この最小ライン幅が小さいほど解像度が優れていることを示す。

【0098】

[めっき浴汚染性の評価]

まず、21段ステップタブレットで8段の値を示す露光量で、感光性エレメントを露光した。露光後、PET及びポリエチレンフィルムを除去し、露光されて光硬化した感光性樹脂組成物層(フィルム硬化物)を得た。続いて、フィルム硬化物を半田めっき液(45質量%ホウフッ化錫64mL/L、45質量%ホウフッ化鉛22mL/L、42質量%ホウフッ化水素酸200mL/L、プルティンLAコンダクティビティースォルト(メルテックス社製、商品名)20g/L、プルティンLAスターター(メルテックス社製、商品名)40mL/L)に0.1m²/Lの割合で浸漬した。フィルム硬化物を浸漬したまま室温下で7日間放置した後、フィルム硬化物を取り除いた半田めっき液を、ハルセルめっき装置に投入し、同装置を用い1Aの電流で5分間めっきした。

【0099】

めっき後、蛍光X線膜厚計(セイコー電子社製、SFT-158V)を用いて、電流密度2A/dm²の部分におけるめっき膜の錫/鉛比率(R1)を測定した。その際、フィルム硬化物を浸漬しなかったものの錫/鉛比率(R2)をブランクとし、R1/R2を合金比率とした。得られた結果を表3に示す。表3中、めっき浴汚染性は合金比率の値で示され、この値が1に近いほどめっき浴汚染性が低いことを示す。

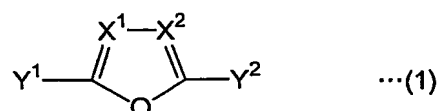
【書類名】 要約書

【要約】

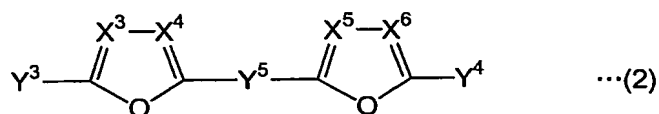
【課題】 十分に高い光感度及び十分に抑制されためっき浴汚染性を有し、しかも、感光性エレメントに用いた場合に、十分に高い解像度及び密着性を有する感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 上記課題を解決する本発明の感光性樹脂組成物は、(A) バインダーポリマーと、(B) エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物と、(C) 光重合開始剤と、(D) 下記一般式(1)又は(2)で表される化合物とを含有するものである。ここで、Y¹～Y⁴はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアリール基を、Y⁵は置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。

【化1】



【化2】



【選択図】 なし

特願 2003-389836

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000004455]

1. 変更年月日

1993年 7月27日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

氏名

日立化成工業株式会社